

523284

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018406 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 67/58**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
67/60, 69/80, 69/44

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008035

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2003 (23.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 36 279.3 8. August 2002 (08.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHWIRTEN, Kurt** [DE/DE]; Hans-Balcke-Str.24, 67227 Frankenthal (DE). **DISTELDORF, Walter** [DE/DE]; Portugieser Weg 17, 67157 Wachenheim (DE). **GOLFIER, Günther** [DE/DE]; August-Bebelstr. 19, 67227 Frankenthal (DE). **PETERS, Jarren** [DE/DE]; Waldpark 32, 68163 Mannheim (DE).

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AN ESTERIFICATION CATALYST

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENUNG VON VERESTERUNGSKATALYSATOR

(57) Abstract: Disclosed is a method for separating the esterification catalyst from a raw emollient ester which has been obtained by reacting a dicarboxylic acid with C8 to C13 alcohols, by treating the raw ester with an aqueous alkaline solution at temperatures ranging from 10 to 100° C and then separating the aqueous alkaline solution that contains the hydrolyzed esterification catalyst by means of gravitational phase separation by treating the raw ester with a salt of a divalent or polyvalent metal or mixtures of such salts before or during said phase separation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäuren mit C8- bis C13-Alkoholen erhalten wurde, durch Behandlung des Rohesters mit einer wäßrigen Alkali-Lösung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wäßrig-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasensecheidung, indem man den Rohester vor oder während der Phasentrennung mit einem Salz eines zwei- oder mehrwertigen Metalls oder Gemischen aus solchen Salzen behandelt.

WO 2004/018406 A1
BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Abtrennung von Veresterungskatalysator

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäuren mit C₈- bis C₁₃-Alkoholen erhalten wurde, durch Behandlung des Rohesters mit einer wäßrigen

10 Alkali-Lösung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wäßrig-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasenscheidung.

15 Phthalsäurediester und Adipinsäurediester sind wichtige Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere PVC. Bei der Herstellung dieser Diester im industriellen Maßstab wird in der Regel Phthalsäureanhydrid bzw. Adipinsäure mit der ca. doppelten molaren Menge eines Alkohols in Gegenwart eines Veresterungskatalysators

20 umgesetzt. Wichtige Vertreter der so erhältliche Klasse der Phthalsäurediester und Adipinsäurediester sind jene Dialkylester, welche sich von den entsprechenden Alkanolen, beispielsweise Octanolen oder Nonanolen, ableiten. Als Veresterungskatalysatoren kommen dabei heutzutage meist lewis-saure Salze von Elementen der
25 IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente zum Einsatz.

Bei Ende der Veresterungsreaktion wird der Veresterungskatalysator normalerweise durch Zugabe von Alkali zerstört. Hierzu verwen-
30 net man aus praktischen Erwägungen zumeist wäßrige Lösungen eines Alkalimetallhydroxids oder -carbonats. Die Hydrolyseprodukte des Veresterungskatalysators finden sich am Ende der Katalysatorzerstörung überwiegend in der wäßrigen Phase, welche dann abgetrennt wird.

35

Jedoch ist die Trennung von organischer Produktphase und alkalischer Wasserphase in der Praxis meist dadurch erschwert, dass sich am Ende der Katalysatorzerstörung eine Emulsionsschicht zwischen den beiden zu trennenden Phasen ausbildet.

40

Es wurde nunmehr festgestellt, dass diese Emulsionsschicht Hydrolyseprodukte des Katalysators sowie Alkalisalze von Halbestern aus einem Mol Dicarbonsäure und einem Mol Veresterungsal-
kohol (im folgenden "Halbester" genannt) enthält. Die Emulsions-

45 schicht enthält häufig auch noch beträchtliche Mengen Diester.

Die Halbester gehen zum einen zurück auf eine unvollständige Umsetzung des Monoesters mit dem Veresterungsalkohol. Zum anderen können sie auch aus Diester durch alkalische Hydrolyse bei der Zerstörung des Veresterungskatalysator mittels Alkali entstehen:

5

Mit längeren Verweilzeiten in üblichen Trennbehältern gelingt es in der Regel nicht, derartige Emulsionen zu brechen. Das hat zur Folge, dass die Emulsionen häufig bei der Phasentrennung teilweise in die organischen Phase gelangen und bei deren Aufarbeitung zu störenden Ablagerungen in den nachgeschalteten Anlagen-

10 teilen der Weichmacherproduktion führen oder teilweise mit der wäßrigen Phase abgeschieden werden, was zu Produktverlusten führt.

15 Gesucht war demnach ein Verfahren, derartige Emulsionen vor der Phasentrennung zu "brechen".

Dem Fachmann ist zur Erreichung dieses Zweckes bereits die Verwendung chemischer Mittel bekannt.

20

So beschreibt die DE-A 23 18 657 die zweistufige Zerstörung einer Öl-in-Wasser-Emulsion durch Einstellen eines pH-Wertes auf 2 bis 3 anhand von FeCl_3 oder AlCl_3 . Unmittelbar im Anschluss daran wird mit NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert.

25

Das tschechische Patent CS 274812 schlägt ebenfalls ein zweistufiges Verfahren vor, bei dem die Emulsion zunächst angesäuert und daraufhin mit einem mehrwertigen Salz, beispielsweise $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder FeCl_3 behandelt wird.

30

Diese bekannten Verfahren setzten demnach jeweils voraus, dass die zu brechende Emulsion einen pH-Wert von deutlich unter 7 (saurer Bereich) aufweist.

35 Für die Anwendung auf das vorliegende technische Problem, nämlich eine Emulsion an der Grenzfläche zwischen einer organischen Produktphase und einer alkalischen Wasserphase eines Veresterungsrohproduktes zu zerstören, sind diese bekannten Verfahren unständig und wenig wirtschaftlich.

40

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein in der Durchführung vereinfachtes und wirtschaftlicheres Verfahren zur Zerstörung von solchen Emulsionen bereit zu stellen, wie sie bei der alkalisch-wäßrigen Hydrolyse der Katalysatoren im oben

45 genannten Herstellverfahren für Dicarbonsäurediester.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäure mit C₈- bis C₁₃-Alkoholen erhalten wurde, gefunden, durch Behandlung des Rohesters mit einer wässrigen Alkalilösung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wässrig-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasensecheidung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Rohester vor oder während der Phasentrennung mit einem Salz eines zwei- oder mehrwertigen Metalls oder Gemischen aus solchen Salzen behandelt.

Als Dicarbonsäuren kommen aromatische und aliphatische organische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht. Besonders bevorzugt sind derartige Dicarbonsäuren mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Adipinsäure und Phthalsäure. An Stelle der Dicarbonsäuren können auch deren bei Veresterungsreaktionen in der Regel reaktiveren Derivate wie Anhydride, im Falle der Phthalsäure etwa das Phthalsäureanhydrid, oder die Säuredichloride zum Einsatz kommen.

Als Veresterungsalkohole kommen vorzugsweise Monoalkohole mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen zum Einsatz. Besonders bevorzugt sind verzweigte, unverzweigte oder Gemische aus verzweigten und unverzweigten Monoalkanolen mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die Zerstörung von Emulsionen, wie sie bei der Herstellung von Phthalsäure-di-C₈-estern, Phthalsäure-di-C₉-estern, Phthalsäure-di-C₁₀-estern, Adipinsäure-di-C₈-estern, Adipinsäure-di-C₉-estern und Adipinsäure-di-C₁₀-estern auftreten.

Als Veresterungskatalysator ist eine lewis-saure Verbindung eines Elements der IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente bevorzugt.

Bevorzugte Veresterungskatalysator-Metalle sind Zinn, Antimon, Titan oder Zirkonium; besonders bevorzugt ist Titan.

Bevorzugte Veresterungskatalysatoren sind die Halogenide, Alkoxyate und Alkoxy-carboxylate der Veresterungskatalysator-Metalle, beispielsweise TiCl₄, ZrCl₂(OEt)₂, ZrOCl₂; besonders bevorzugt sind die Titanalkoxyate und insbesondere Ti(OEt)₄, Ti(O-iso-Propyl)₄, Ti(O-iso-Butyl)₄.

Bezogen auf die zu veresternde Dicarbonsäure oder gegebenenfalls das Derivat der Dicarbonsäure werden in der Regel 0,001 bis 0,8, vorzugsweise 0,01 bis 0,08 Gew.-% des Veresterungskatalysators eingesetzt.

5

Die Herstellung der Dicarbonsäurediester unter Verwendung solcher Veresterungskatalysatoren ist dem Fachmann im Übrigen hinreichend geläufig (vgl. z.B. DE-A 1 945 359), so dass sich nähere Ausführungen hierzu erübrigen.

10

Nach erfolgter Umsetzung der Dicarbonsäure mit dem Veresterungsalkohol in Gegenwart des Veresterungskatalysators liegt in der Regel eine homogene Lösung des Veresterungskatalysators im überwiegend aus Diester bestehenden rohen Produktgemisch vor.

15

Zur Zerstörung des Veresterungskatalysators wird das Produktgemisch in der Regel mit einer 2- bis 10 Gew.-%-igen wässrigen Alkalilösung wie Natronlauge oder einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat und Wasser behandelt. Dabei wird normalerweise so gearbeitet, dass am Ende das Phasenverhältnis der wässrigen Phase zu der organischen Phase im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 Gewichtsteile liegt.

20

Dem so erhaltenen Zweiphasensystem aus organischer Produktphase und wässriger Phase werden, bezogen auf das Volumen der wässrigen Phase, pro Liter 0,05 bis 30 mmol eines Salzes eines zwei- oder mehrwertigen Metalls oder eines Gemischs aus solchen Salzen zugesetzt.

25

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden als Salze vorzugsweise verwendet: Halogenide, Sulfate, gemischte Halogenidsulfate und ternäre Alkalihalogenide und -sulfate von Eisen, Aluminium und Calcium beispielsweise Sulfate wie Aluminiumsulfate, z.B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Eisensulfate, z.B. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Chloride wie Aluminiumchlorid, Eisen(III)chlorid, Kalium-Aluminiumsulfate wie $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, Calciumsalze wie Calciumoxid und Calciumchlorid. Besonders bevorzugt sind Calcium- und Aluminiumsalze, und hierunter sind die Aluminiumsalze ganz besonders bevorzugt.

35

Die Zugabe des Salzes oder des Gemisches von Salzen kann in Form einer Lösung, vorzugsweise in Wasser, oder als Feststoff erfolgen.

40

45

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Salz oder das Gemisch aus den Salzen dem Rohester während der Alkalibehandlung und/oder einer gegebenenfalls durchgeführten Wäsche zugesetzt.

5

Die Umsetzung der Metallsalzlösung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 10 bis 120, vorzugsweise 40 bis 90°C und bei einem Druck von 0,5 bis 4 bar, vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei es in der Regel besonders wirtschaftlich ist, dort kontinuierlich zu arbeiten, wo auch die Zerstörung des Veresterungskatalysators kontinuierlich durchgeführt wird. Entsprechende Überlegungen gelten für eine diskontinuierliche Arbeitsweise.

15

Vorzugsweise kommen als Mischvorrichtungen Rührbehälter in Betracht, die mit stufenlos regelbaren Getrieben ausgerüstet sind, beispielsweise Blattrührer, die eine homogene Durchmischung bewirken.

20

Die mittlere Verweilzeit in der Mischvorrichtung beträgt 0,5 bis 45 Minuten und bevorzugt 10 bis 20 Minuten.

25

Der Rohester hat vorzugsweise vor der Schwerkraft-Phasenscheidung einen Gehalt an Dicarbonsäurehalbester-monosalz von 0,1 bis 5 Gew.-%.

Bei der anschließenden Phasentrennung unter dem Einfluß der Schwerkraft können stehende Phasenscheider verwendet werden, da hier die Abtrennung der Feststoffe (z.B. Titanhydroxid) besonders einfach ist. Es können aber auch liegende Phasenscheider verwendet werden, da die Titanhydroxide rasch und vollständig in der wäßrigen Phase sedimentieren und sich dabei normalerweise keine schwer auftrennbare feststoffhaltige Zwischenschicht aus Rohester, wäßriger Phase und Titanhydroxid-Partikel bildet.

35

Die Phasentrennzeiten liegen für die Flüssig/Flüssig-Trennung und für die Fest/Flüssig-Trennung in der Regel im Bereich von 5 bis 30 Minuten.

40

Die abgetrennte organische Phase, die im Wesentlichen aus dem Diester und unumgesetztem Veresterungsalkohol besteht, wird im Weiteren in dem Fachmann an sich bekannter Weise weiter gereinigt, etwa durch Ausdämpfen.

45

Die abgetrennte wäßrige Phase enthält normalerweise die Hauptmenge des Dicarbonsäurehalbester-monosalzes.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass
5 die Phasenscheidung in der Regel rasch und störungsfrei (ohne Ausbildung von feststoffhaltigen Zwischenschichten und Emulsionen) erfolgt.

Als besonderer Vorteil ist zu werten, dass die Weichmacherester
10 feststofffrei in die nachfolgenden Verfahrensstufen gelangen. Hierdurch können die Standzeiten der verwendeten Apparate auf das bis zu 10- bis 20-fache erhöht werden.

Die wirtschaftlichen Vorteile bei der Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens im technischen Maßstab bestehen in einer Kapazitätserhöhung in den Verfahrensstufen der Rohesterbehandlung sowie in der Erhöhung der Verfügbarkeit und der Betriebssicherheit.
Durch die Abnahme der Zahl der Reinigungsphasen werden die Wartungskosten der verwendeten Anlagen erheblich reduziert und die
20 Weichmacherester-Verluste verringert.

Beispiele

Beispiel 1

25 180 g Diisononylphthalat-Rohester (hergestellt gemäß DE-A 197 21 347) wurden in einem Scheidetrichter mit 20 g Wasser und 0,4 Gew.-%, bezogen auf den Ansatz, des Mono-Natriumsalzes von Monoisononylphthalat 5 Minuten lang gründlich vermischt. Danach war
30 die Mischung milchig trübe, und eine Phasengrenze war nicht mehr erkennbar. Zu der Mischung wurden anschließend 3 Gew.-%, bezogen auf den Ansatz, einer 0,5 millimolaren wäßrigen Lösung von Aluminiumsulfat zugegeben und die gesamte Mischung erneut kräftig durchmischt. Nach zehnminütigem Stehenlassen war eine Phasen-
35 grenze zwischen den zwei unterschiedlichen trüben Phasen klar zu erkennen.

Beispiel 2

40 Eine stabile Emulsion aus einer Produktionsanlage mit 24 Gew.-% Wasser vom pH 9,8, 2,5 Gew.-% Isononanol und 73 Gew.-% Diisononylphthalat sowie 0,5 Gew.-% Mono-Natriumsalz von Monoisononylphthalat wurde mit 8 Gew.-%, bezogen auf den Ansatz, einer 0,5 millimolaren wäßrigen Lösung von Aluminiumsulfat versetzt und kräftig
45 durchmischt. Nach zehnminütigem Stehenlassen war eine Phasengrenze zwischen den zwei unterschiedlichen Phasen klar zu erkennen.

Beispiel 3

Drei Schütteltrichter (Schütteltrichter 1, 2 und 3) wurden mit je 25 ml Wasser und je 250 g Diisononylphthalat befüllt und in jeden
5 Scheidetrichter 0,2 g des Mono-Natriumsalzes von Monononylphthalat gegeben. Alle drei Schütteltrichter wurden danach kräftig durchgeschüttelt. Die Phasengrenze war danach verschwunden und es lag in allen drei Fällen eine stabile Emulsion vor. Es ging wie folgt weiter:

10

Schütteltrichter 1: Nach 1 h 30 min lag immer noch eine weiße Emulsion vor, nur hatten sich unten ca. 5 ml wäßrige Phase abgeschieden.

15 Schütteltrichter 2: Es wurden 5 ml einer 10 mmolaren Calciumchlorid-Lösung zugesetzt, und der Inhalt des Schütteltrichters wurde erneut durchmischt. Nach 15 min bildeten sich im unteren Bereich größere Tropfen. Nach 1 h hatten sich 30 ml wäßrige Phase abgeschieden. Oberhalb der Phasengrenze lag eine 8-10 mm dicke weiße
20 undurchsichtige Schicht vor, während die weitere organische Phase zwar eingetrübt, aber durchsichtig war. Nach 1 h 30 min war keine weitere Veränderung feststellbar.

Schütteltrichter 3: Es wurden 30 ml einer 10 mmolaren Calciumchlorid-Lösung zugesetzt und der Inhalt des Schütteltrichters wurde
25 erneut durchmischt. Nach 15 min war eine deutliche Phasengrenze feststellbar. Nach 30 min hatten sich 55 ml wäßrige Phase abgeschieden. Es lag eine scharfe Phasengrenze - ohne Andeutung einer Emulsion - vor.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung des Veresterungskatalysators aus einem rohen Weichmacherester, der durch Umsetzung einer Dicarbonsäuren mit C₈- bis C₁₃-Alkoholen erhalten wurde, durch Behandlung des Rohesters mit einer wäßrigen Alkali-Lösung bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 100°C und anschließender Abtrennung der wäßrig-alkalischen, den hydrolysierten Veresterungskatalysator enthaltenden Phase, durch Schwerkraft-Phasenscheidung, dadurch gekennzeichnet, dass man den Roh-ester vor oder während der Phasentrennung mit einem Salz eines zwei- oder mehrwertigen Metalls oder Gemischen aus solchen Salzen behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Veresterungskatalysator eine lewis-saure Verbindung eines Elements der IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Veresterungskatalysator eine Verbindung des Titans verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohester vor der Schwerkraft-Phasenscheidung einen Gehalt an Dicarbonsäurehalbester-monosalz von 0,1 bis 5 Gew.-% aufweist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Salz eines zwei- oder mehrwertigen Metalls ein Calcium- oder Aluminiumsalz verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Aluminiumsalz verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aluminiumsalz in einer Menge von 0,05 bis 30 mmol pro Liter der wäßrig-alkalischen Phase einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/58 C07C67/60 C07C69/80 C07C69/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 26 12 355 A (BASF AG) 6 October 1977 (1977-10-06) page 3, paragraph 4 -page 4, paragraph 1 page 5, paragraph 1 - paragraph 3 example 1	1
A	GB 1 030 214 A (EASTMAN KODAK CO) 18 May 1966 (1966-05-18) page 2, left-hand column, line 49 - line 62 page 3, right-hand column, line 67 -page 4, right-hand column, line 110	1
A	DE 23 18 657 A (WOCHNER WALTER) 31 October 1974 (1974-10-31) cited in the application page 2, paragraph 1 page 4, paragraph 2 -page 5, paragraph 2	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2003

Date of mailing of the international search report

03/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08035

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SEDIVY, JOSEF: "Breaking of oil emulsions in water using multivalent cation salts" retrieved from STN Database accession no. 118:45081 XP002262193 abstract</p>	1
A	<p>& CS 274 812 B (VYZKUMNY USTAV VODOHOSPODARSKY, CZECH.) 12 November 1991 (1991-11-12) cited in the application the whole document</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08035

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2612355	A	06-10-1977	DE 2612355 A1	06-10-1977
GB 1030214	A	18-05-1966	US 3211561 A	12-10-1965
			DE 1469984 A1	17-04-1969
			FR 1359112 A	24-04-1964
			GB 1030213 A	18-05-1966
			GB 1030215 A	18-05-1966
			US 3318835 A	09-05-1967
DE 2318657	A	31-10-1974	DE 2318657 A1	31-10-1974
CS 274812	B	12-11-1991	CS 274812 B2	12-11-1991

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/08035

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C67/58 C07C67/60 C07C69/80 C07C69/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 26 12 355 A (BASF AG) 6. Oktober 1977 (1977-10-06) Seite 3, Absatz 4 -Seite 4, Absatz 1 Seite 5, Absatz 1 - Absatz 3 Beispiel 1	1
A	GB 1 030 214 A (EASTMAN KODAK CO) 18. Mai 1966 (1966-05-18) Seite 2, linke Spalte, Zeile 49 - Zeile 62 Seite 3, rechte Spalte, Zeile 67 -Seite 4, rechte Spalte, Zeile 110	1
A	DE 23 18 657 A (WOCHNER WALTER) 31. Oktober 1974 (1974-10-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 1 Seite 4, Absatz 2 -Seite 5, Absatz 2	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

INTERNATIONALE FORSCHUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08035

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SEDIVY, JOSEF: "Breaking of oil emulsions in water using multivalent cation salts" retrieved from STN Database accession no. 118:45081 XP002262193</p>	1
A	<p>Zusammenfassung & CS 274 812 B (VYZKUMNY USTAV VODOHOSPODARSKY, CZECH.) 12. November 1991 (1991-11-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----</p>	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08035

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2612355	A	06-10-1977	DE	2612355 A1	06-10-1977
GB 1030214	A	18-05-1966	US	3211561 A	12-10-1965
			DE	1469984 A1	17-04-1969
			FR	1359112 A	24-04-1964
			GB	1030213 A	18-05-1966
			GB	1030215 A	18-05-1966
			US	3318835 A	09-05-1967
DE 2318657	A	31-10-1974	DE	2318657 A1	31-10-1974
CS 274812	B	12-11-1991	CS	274812 B2	12-11-1991

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.